

Process for the coating of nanometric-sized particles to form core-shell products of high activity by solvent deposition from an organo-metallic precursor compound under supercritical or slightly subcritical conditions

Publication number: FR2791580

Publication date: 2000-10-06

Inventor: PESSEY VINCENT; CANSELL FRANCOIS;
CHEVALIER BERNARD; WEILL FRANCOIS;
ETOURNEAU JEAN

Applicant: CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)

Classification:





- international: *B01J2/00; B01J3/00; B22F1/02; C23C18/00;
C23C24/08; G11B5/712; G11B5/714; B01J2/00;
B01J3/00; B22F1/02; C23C18/00; C23C24/00;
G11B5/70; G11B5/712; (IPC1-7): B01J8/00; B01J3/00;
B05D7/24; C23C16/06; C23C16/40*

- european: B22F1/02B; C23C18/00

Application number: FR19990004175 19990402

Priority number(s): FR19990004175 19990402

Also published as:

 WO0059622 (A1)
 EP1165223 (A1)
 US6592938 (B1)
 EP1165223 (A0)

[Report a data error here](#)

Abstract of FR2791580

The precursor coating is dispersed in a fluid under supercritical conditions of temperature and pressure then decomposed with metal deposition and the solvent evacuated in gaseous form. The process applies to particles of nanometric to micrometric dimensions, 1 nm to 100 μ m. Process for the deposition of a film on the surface or in the pores of porous particles by the stages: (a) contact of the particles to be coated with a precursor organo-metallic complex of the coating material (optionally associated with one or more supplementary organo-metallic complexes), the particles being dispersed in the fluid and submitted to supercritical or slightly subcritical pressure and temperature conditions; (b) transformation of the precursor to initiate deposition of metal on the particulate substrate; (c) elimination of the solvent fluid by adjustment of pressure and temperature conditions. An Independent claim is also included for the coated particles thereby obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 791 580

②① N° d'enregistrement national : **99 04175**

⑤① Int Cl⁷ : B 01 J 8/00, B 01 J 3/00, B 05 D 7/24, C 23 C 16/40,
16/06

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.04.99.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement
public à caractère scientifique et technologique — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.10.00 Bulletin 00/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : PESSEY VINCENT, CANSELL
FRANCOIS, CHEVALIER BERNARD, WEILL FRAN-
COIS et ETOURNEAU JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET SUEUR ET L'HEL-
GOUALCH.

⑤④ PROCÉDE POUR L'ENROBAGE DE PARTICULES.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour l'enrobage de
particules et les particules obtenues.

Le procédé consiste à mettre en contact dans un fluide
contenant un ou plusieurs solvants, les particules à enrober
et au moins un précurseur complexe organo-métallique du
matériau d'enrobage, lesdites particules étant maintenues
en dispersion dans le fluide soumis à des conditions de tem-
pérature et de pression supercritiques ou légèrement sous-
critiques; à provoquer au sein du fluide, la transformation du
précurseur du matériau d'enrobage de sorte qu'il se dépose
sur les particules; puis à mettre le fluide dans des conditions
de température et de pression telles que le fluide soit à l'état
gazeux pour éliminer le solvant.

Application à l'enrobage de particules nanométriques.

FR 2 791 580 - A1



La présente invention concerne un procédé d'enrobage de particules, et les particules enrobées obtenues.

Les particules du type « core-shell » (noyau-écorce) présentent un intérêt à double titre. D'une part, elles permettent soit d'accroître la surface spécifique d'un matériau en le dispersant sous forme de nanoparticules, provoquant ainsi une augmentation significative de son activité, soit d'isoler une particule des autres particules par une couche protectrice et modifier ainsi les propriétés du milieu. D'autre part, dans le cas de l'élaboration de matériaux composites organiques, minéraux ou hybrides, l'enrobage des particules permet de rendre les particules compatibles avec la matrice. On peut citer par exemple l'utilisation de particules magnétiques nanométriques pour l'enregistrement de données en informatique. On peut également citer l'utilisation de particules comme liant de soudure dans l'électronique. Dans le domaine médical, on utilise des particules magnétiques enrobées de substances organiques.

Différents procédés pour déposer une couche mince sur un substrat sont connus. Des procédés particulièrement efficaces mettent en œuvre un fluide porté à une pression et une température supérieures aux conditions normales, et notamment un fluide placé dans des conditions très proches de la pression et de la température critiques. Ces procédés consistent à déposer un film sur un substrat plan, généralement chauffé, placé dans un réacteur, à l'aide d'un fluide supercritique contenant un précurseur du composé constituant le film, ledit précurseur étant transformé avant d'être déposé sur le substrat, et le solvant du fluide étant éliminé par diminution de la pression dans le réacteur.

Par exemple, « Oleg A. Louchev, et al, J. of Crystal Growth 155 (1995) 276-285 » décrit un procédé consistant à faire un dépôt de cuivre sur un substrat chauffé constitué par une grille en silicium placé dans un réacteur sous pression élevée, à l'aide d'un fluide supercritique contenant l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre comme précurseur du cuivre. La transformation du précurseur est obtenue par

chauffage à une température de l'ordre de 600 à 800°C, ce qui provoque une pyrolyse de la partie organique du précurseur qui pollue le substrat par du carbone et de l'oxygène.

« J.F. Bocquet, et al, Surface and Coatings Technology, 70 (1994) 73-78 » décrit un procédé pour déposer un film d'oxyde de métal (TiO_2) sur un substrat chauffé placé dans un réacteur, à partir d'une solution supercritique d'un précurseur de TiO_2 , introduite dans un réacteur sous pression.

US-A-5,789,027 (1996) décrit un procédé pour déposer un matériau sur la surface d'un substrat ou à l'intérieur d'un solide poreux. Le procédé consiste à dissoudre un précurseur du matériau dans un solvant dans des conditions supercritiques, à mettre le substrat ou le solide poreux en contact avec la solution supercritique, à ajouter un réactif qui transforme le précurseur en provoquant un dépôt du matériau sur la surface du substrat ou dans le solide poreux, puis à effectuer une détente pour éliminer le solvant.

« Ya-Ping Sun, et al, Chemical Physics Letters 288 (1998) 585-588 » décrit la préparation de nanoparticules de CdS enrobées par un film de polyvinylpyrrolidone. Une solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans l'ammoniac, mise dans des conditions de température et de pression supercritiques, est soumise à une expansion rapide dans une solution à température ambiante de Na_2S contenant en outre de la polyvinylpyrrolidone (PVP). L'expansion provoque la précipitation de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et la réaction de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ avec Na_2S , ce qui permet de former des nanoparticules de CdS. Du fait que la solution de Na_2S contient la PVP, les particules de CdS obtenues sont enrobées de PVP. Ce procédé permet de préparer les particules in situ et de réaliser simultanément leur enrobage. Toutefois, la mise en œuvre d'une expansion rapide pour la formation des particules à enrober n'est pas simple, car elle implique le passage d'une solution de précurseurs des particules à travers une buse. Une très petite quantité de matière peut être traitée à chaque passage à travers la buse et les risques d'obturation ne sont pas négligeables. En outre, l'expansion rapide est limitée à des précurseurs de particules qui peuvent être solubilisés dans un solvant supercritique avant l'expansion

rapide. Enfin, l'expansion rapide est obtenue par une chute rapide de la pression, ce qui nécessite un contrôle précis de la température de la buse car la détente provoque un refroidissement important.

5 La but de la présente invention est de fournir un procédé permettant d'enrober de manière simple et fiable des particules poreuses ou non à l'aide d'un précurseur du composé d'enrobage.

10 C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé pour déposer un film d'un matériau d'enrobage sur la surface de particules, ou dans les pores de particules poreuses, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à :

15 a) mettre en contact dans un fluide contenant un ou plusieurs solvants, d'une part les particules à enrober et d'autre part un précurseur complexe organo-métallique du matériau d'enrobage, éventuellement associé à un ou plusieurs précurseurs supplémentaires complexes organo-métalliques ou non, lesdites particules étant maintenues en dispersion dans
20 le fluide soumis à des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques ;

 b) provoquer au sein du fluide, la transformation du précurseur du matériau d'enrobage de sorte qu'il se dépose sur les particules ;

25 c) mettre le fluide dans des conditions de température et de pression telles que le fluide soit à l'état gazeux pour éliminer le solvant.

 Dans le cadre de la présente invention, on entend par « particule » tout objet qui a une taille moyenne inférieure
30 au millimètre, quelle que soit sa forme. Le procédé de la présente invention est particulièrement adapté pour l'enrobage de particules de très faibles dimensions, et notamment pour les particules nanométriques et les particules micrométriques, en particulier pour les particules ayant une
35 dimension moyenne comprise entre 1 nm et 100 µm. Il est également bien adapté pour l'enrobage de particules ayant une forme complexe. Les particules peuvent être constituées par un seul composé chimique ou par un mélange de composés. Les

composés peuvent être des composés minéraux, des composés organiques ou encore un mélange de composés organiques ou minéraux. Les particules constituées par un mélange de composés peuvent être des particules sensiblement homogènes. 5 Mais il peut s'agir également de particules hétérogènes dans lesquelles le composé constituant le cœur est différent du composé constituant la couche externe.

Dans le cadre de la présente invention, le fluide contenant les particules à enrober et le précurseur du matériau d'enrobage est placé dans des conditions de température et 10 pression supercritiques ou légèrement sous-critiques. Par conditions supercritiques, on entend des conditions dans lesquelles la température et la pression sont supérieures à la température critique T_c et à la pression critique P_c . Par 15 conditions légèrement sous-critiques, on entend des conditions de température T et de pression P telles que tous les gaz du milieu réactionnel sont dissous dans la phase liquide. Les conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques sont définies par rapport à la pression et à la 20 température au point critique P_c et T_c de l'ensemble du fluide constituant le milieu réactionnel. Elles sont généralement dans l'intervalle $0,5 < T_c/T < 2$, $0,5 < P_c/P < 3$. Le milieu réactionnel est constitué par un ou plusieurs solvants et divers composés en solution ou en suspension. En première 25 approximation, on peut considérer que la température et la pression critiques d'un tel fluide sont très voisines de celles du solvant majoritairement présent dans le fluide, et les conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques sont définies par rapport à la température et à la pression 30 critique dudit solvant majoritaire. Généralement, la température du fluide sera comprise entre 50°C et 600°C , de préférence entre 100°C et 300°C , et la pression du fluide sera comprise entre 0,2 MPa et 60 MPa, de préférence entre 0,5 MPa et 30 MPa. Les valeurs particulières sont choisies en 35 fonction du précurseur du matériau d'enrobage.

Les particules à enrober sont maintenues dispersés dans le milieu réactionnel par agitation mécanique, par convection naturelle ou par convection forcée, par l'action d'ultrasons,

par création d'un champ magnétique, par création d'un champ électrique, ou par combinaison de plusieurs de ces moyens. Lorsque le maintien en dispersion est réalisé au moyen d'ultrasons, on utilise de préférence des ultrasons de puissance dont la fréquence est de 20 kHz à 1 MHz. Lorsque le maintien en dispersion est réalisé au moyen d'un champ magnétique, on impose au milieu réactionnel un champ magnétique continu ou alternatif ayant une intensité inférieure ou égale à 2 Tesla.

10 Le milieu réactionnel est essentiellement constitué par un ou plusieurs solvants, dans lesquels le précurseur du matériau d'enrobage est solubilisé et les particules mises en suspension. On peut utiliser comme solvant un composé qui est soit gazeux, soit liquide dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire à 25°C et 0,1 MPa. Par exemple, le solvant peut être l'eau ou un solvant organique liquide dans les conditions normales de température et de pression, ou un mélange de tels solvants. Parmi les solvants liquides dans les conditions normales de température et de pression, on peut citer les alcanes qui ont de 5 à 20 atomes de carbone et qui sont liquides dans les conditions normales de température et de pression, plus particulièrement le n-pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane et l'octane ; les alcènes ayant de 5 à 20 atomes de carbone ; les alcynes ayant de 4 à 20 atomes de carbone ; les alcools, plus particulièrement le méthanol et l'éthanol ; les cétones, en particulier l'acétone ; les éthers, les esters, les hydrocarbures chlorés et les hydrocarbures fluorés liquides, les solvants issus de coupes pétrolières, tel que le white spirit, et leurs mélanges. Parmi les solvants gazeux dans les conditions normales de température et de pression, on peut citer le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux ayant de 1 à 5 atomes de carbone (tels que le méthane, l'éthane, le propane, le n-butane, l'isobutane et le néopentane), les alcènes gazeux ayant de 2 à 4 atomes de carbone (tels que l'acétylène, le propyne et le butyne-1), les diènes gazeux (tels que le propadiène), les hydrocarbures

fluorés, et leurs mélanges. Le solvant peut lui-même dans certains cas constituer un précurseur du matériau d'enrobage.

Le précurseur complexe organo-métallique du matériau d'enrobage peut être choisi parmi les acétylacétonates de divers métaux, qui permettent d'obtenir des dépôts de
5 différente nature suivant les conditions réactionnelles. En l'absence stricte d'oxygène, on obtient un dépôt métallique. En présence d'un oxydant, tel que par exemple O_2 , H_2O_2 ou NO_2 , on obtient un dépôt d'oxyde. En milieu ammoniacal, on obtient
10 un dépôt de nitrure. L'acétylacétonate de cuivre ou l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre sont avantageusement utilisés pour obtenir des dépôts de cuivre ou d'oxyde de cuivre Cu_2O . Comme précurseur supplémentaire, on peut associer au précurseur complexe organo-métallique tout composé
15 susceptible de participer à la formation du matériau d'enrobage. Il peut s'agir d'un second composé d'un complexe organo-métallique, ou d'un composé différent réagissant ou non avec le composé complexe organo-métallique. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation de $Cu(Hfa)_2$ en
20 solution dans l'ammoniac, le solvant ammoniac agissant comme réactif pour la formation de nitrure de cuivre à partir du précurseur $Cu(Hfa)_2$. Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir des particules dont le cœur, qui a un diamètre entre 1 nm et 1 μm et qui est constitué par du nickel, de la silice, de l'oxyde de fer ou un alliage $SmCo_5$, enrobées par
25 du cuivre, de l'oxyde de cuivre ou du nitrure de cuivre.

La transformation chimique du ou des précurseurs présents dans le milieu réactionnel peut être effectuée soit par voie thermique, soit à l'aide d'un réactif chimique, en
30 fonction de la nature et de la réactivité du précurseur. Lorsque le milieu réactionnel contient plusieurs précurseurs du matériau d'enrobage, les différents précurseurs peuvent être transformés simultanément ou successivement, suivant leur nature et leur réactivité. Un solvant peut constituer un
35 précurseur.

Dans un mode de mise en œuvre particulier du procédé de l'invention, on opère de la manière suivante :

- * on prépare un fluide comprenant au moins un précurseur du matériau d'enrobage solubilisé dans un solvant S_1 ;
- * on soumet le fluide à des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques ;
- 5 * on met en contact ledit fluide avec les particules à enrober, dispersées dans un solvant S_2 , et l'on impose au milieu réactionnel des conditions de pression et de température aptes à provoquer la transformation du précurseur, les particules étant maintenues en dispersion ;
- 10 * on soumet le milieu réactionnel à une détente pour éliminer les solvants.

Dans un autre mode de mise en œuvre du procédé de l'invention, on opère de la manière suivante :

- * on prépare un fluide comprenant au moins un précurseur du matériau d'enrobage solubilisé dans un solvant S_1 ;
- 15 * on amène le fluide dans les conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques ;
- * on met en contact ledit fluide avec les particules à enrober, dispersées dans un solvant S_2 , les particules
- 20 étant maintenues en dispersion, l'on ajoute un ou plusieurs additifs aptes à réagir avec le ou les précurseurs du matériau d'enrobage, puis l'on impose au milieu réactionnel des conditions de pression et de température aptes à provoquer la transformation du précurseur, ;
- 25 * on soumet le milieu réactionnel à une détente pour éliminer les solvants.

Dans les deux modes de mise en œuvre décrits ci-dessus, les solvants S_1 et S_2 peuvent être identiques ou différents. Un troisième solvant peut être introduit dans le fluide pour

30 améliorer les conditions opératoires, notamment pour diminuer la température et la pression critiques du fluide, pour augmenter la solubilité du ou des précurseurs, ou pour diminuer la température de transformation du ou des précurseurs. Une variante de ces modes de mise en œuvre

35 consiste à mettre en contact le fluide contenant le précurseur et les particules à enrober avant de mettre le fluide dans les conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques.

Dans un troisième mode de mise en œuvre du procédé de l'invention, on peut préparer in situ les particules à enrober. Le fluide réactionnel contient alors un ou plusieurs précurseurs des particules, et un ou plusieurs précurseurs du matériau d'enrobage. On peut utiliser des précurseurs qui se transforment sous l'action de chaleur, les précurseurs des particules ayant une température de transformation inférieure à celle des précurseurs des matériaux d'enrobage. On peut également utiliser des précurseurs qui se transforment par réaction chimique avec un réactif additionnel, sous réserve que la transformation du précurseur des particules ait lieu en premier.

On opère dans ce cas de la manière suivante :

- * on prépare un fluide comprenant au moins un précurseur des particules à enrober, solubilisé dans un solvant S_2 ;
- * on amène ledit fluide dans les conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques ;
- * on forme les particules par modification du ou des précurseurs, soit par augmentation de la température, soit par action d'un réactif approprié et on maintient les particules formées en dispersion ;
- * on prépare un fluide comprenant au moins un précurseur du matériau d'enrobage solubilisé dans un solvant S_1 ;
- * on met en contact le fluide contenant les particules à enrober, et le fluide contenant le ou les précurseurs du matériau d'enrobage dans des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques pour assurer une bonne solubilisation, puis l'on soumet le milieu réactionnel à des conditions aptes à provoquer la transformation du précurseur du matériau d'enrobage ;
- * on soumet ensuite le milieu réactionnel à une détente pour éliminer les solvants.

Dans ce mode de mise en œuvre, on peut également ajouter aux différents fluides, un ou plusieurs solvants supplémentaires de manière à ajuster les propriétés du milieu réactionnel. De même, on peut utiliser le cas échéant le même solvant pour le fluide contenant le précurseur des particules et pour le fluide contenant le précurseur du matériau d'enrobage. Ce

mode de mise en œuvre comporte plusieurs variantes. La transformation du précurseur des particules peut être effectuée soit par traitement thermique, soit par ajout d'un réactif approprié. De même, la transformation du précurseur du matériau d'enrobage peut être effectuée soit par traitement thermique, soit par ajout d'un réactif approprié. Les fluides peuvent être placés dans les conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques lorsqu'ils contiennent tous leurs constituants ou lorsqu'ils en contiennent une partie. La condition commune à toutes les variantes est que le milieu réactionnel se trouve dans des conditions supercritiques ou légèrement sous-critiques au moment où le précurseur du matériau d'enrobage est transformé chimiquement.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre pour déposer plusieurs couches d'enrobage sur des particules. Il suffit à cet effet d'introduire dans le milieu réactionnel plusieurs précurseurs ayant une réactivité différente et d'imposer au milieu réactionnel successivement les conditions appropriées pour provoquer la transformation par étape des précurseurs.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en continu ou en discontinu.

La présente invention est expliquée plus en détail par les exemples suivants. L'invention n'est toutefois pas limitée à ces exemples, qui sont donnés à titre d'illustration.

Exemple 1

Billes de nickel enrobées d'oxyde de cuivre

Pour cet exemple, on a utilisé :

- * des billes de nickel ayant une dimension moyenne entre 3 et 5 μm ;
- * l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre Cu(hfa)_2 comme précurseur de l'oxyde de cuivre Cu_2O ;
- * un réacteur haute pression en acier inoxydable.

On a mélangé à sec le précurseur Cu(hfa)_2 et la poudre de nickel à enrober et on a introduit le mélange dans le réacteur haute pression. On a ensuite ajouté un mélange

liquide CO_2 /éthanol à 80/20 en composition molaire. L'ensemble a été porté dans des conditions supercritiques, à savoir une température de 130°C et une pression de 18 MPa, pour assurer une bonne solubilisation du précurseur. On a ensuite porté le mélange réactionnel à une température de 200°C à pression constante, et on l'a maintenu à cette température pendant 60 min, ce qui a provoqué la décomposition thermique complète de Cu(hfa)_2 et le dépôt de Cu_2O sur les particules de nickel. Pendant toute la durée du processus, les particules de nickel ont été maintenues en mouvement par convection naturelle. La convection était obtenue en créant un gradient de température entre la partie supérieure et la partie inférieure du réacteur.

A la fin de la transformation, on a introduit dans le réacteur de l'oxygène comme agent oxydant, conduisant à l'oxydation de la couche de cuivre. On a ensuite réduit la pression du réacteur à température constante, ce qui a provoqué l'élimination du solvant, et on a récupéré la poudre enrobée, sèche, sans contamination par le solvant.

L'enrobage des particules de nickel par l'oxyde de cuivre a été constaté par une étude en microscopie électronique et par un examen aux rayons X. La qualité de l'enrobage a été vérifiée par un décapage électronique, suivi d'une analyse Auger.

Des mesures magnétiques effectuées sur la poudre de particules initiales de nickel non enrobées et sur la poudre finale de particules enrobées ont montré que l'enrobage renforce considérablement la coercivité magnétique des particules.

L'analyse du diagramme de diffraction RX a donné les résultats suivants :

d en Å	Intensité	Nature
2,46	100	Cu ₂ O
2,12	37	Cu ₂ O
2,03	10	Ni
1,75	42	Ni
1,50	27	Cu ₂ O
1,24	21	Ni

L'intensité a été déterminée par comparaison avec les données cristallographiques (notamment les valeurs de d et les intensités relatives à ce paramètre) répertoriées dans les fiches JCPDS.

Exemple 2

Billes d'alliage SmCo₅ enrobées d'oxyde de cuivre

Selon un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 1, en utilisant un solvant identique et les mêmes conditions de température et de pression, on a préparé des billes constituées par un alliage de samarium et de cobalt et enrobées d'oxyde de cuivre.

La poudre d'alliage SmCo₅ utilisée était une poudre tamisée à 20 µm.

L'enrobage des particules de SmCo₅ par l'oxyde de cuivre a été constaté par une étude en microscopie électronique et par un examen aux rayons X.

Des mesures magnétiques effectuées sur la poudre de SmCo₅ et sur la poudre finale montrent que l'enrobage renforce la coercivité magnétique de l'échantillon.

Exemple 3

Billes de silice enrobées d'oxyde de cuivre

Selon un mode opératoire analogue à celui de l'exemple 1, en utilisant un solvant identique et les mêmes conditions de température et de pression, on a préparé des billes constituées par de la silice et enrobées d'oxyde de cuivre.

L'enrobage des particules de silice par l'oxyde de cuivre a été constaté par une étude en microscopie électronique et par un examen aux rayons X.

Exemple 4Billes de nickel enrobées par du cuivre

Une couche de cuivre métallique a été déposée sur des billes de nickel par décomposition thermique de l'hexafluoro-
5 acétylacétonate de cuivre Cu(hfa)_2 dans un mélange surper-
critique de CO_2 / éthanol. Cu(hfa)_2 a été choisi comme
précurseur en raison de sa bonne solubilité dans le mélange
 CO_2 / éthanol.

Les produits de départ utilisés étaient des produits du
10 commerce. On a utilisé des billes de nickel ayant un diamètre
compris entre 3 et 5 μm .

On a mélangé le précurseur avec la poudre à enrober,
puis l'on a placé le mélange dans une cellule haute-pression
en acier inoxydable et l'on a introduit dans la cellule le
15 solvant constitué par le mélange CO_2 / éthanol à 80/20 en
composition molaire. L'ensemble a été porté dans des
conditions supercritiques ($T = 130^\circ\text{C}$; $P = 20 \text{ MPa}$) pour
assurer une bonne solubilisation du précurseur. Une élévation
rapide de la température ($\Delta T = 70^\circ\text{C}$) à pression constante a
20 permis de décomposer thermiquement le précurseur et de
réaliser l'enrobage des billes. Les billes étaient maintenues
en mouvement dans le milieu supercritique par une convection
naturelle résultant du maintien d'un gradient de température
dans la cellule. On a ensuite remplacé le solvant CO_2 par de
25 l'azote sous pression, puis on a laissé le milieu réactionnel
revenir à la température ambiante sous atmosphère inerte. Par
une simple détente du solvant, on a récupéré la poudre
enrobée sèche non contaminée par le solvant.

Une étude en microscopie électronique et aux rayons X a
30 permis de constater l'enrobage des particules de nickel par
du cuivre métallique.

Des mesures magnétiques effectuées sur la poudre de
nickel et sur la poudre finale montrent que l'enrobage
renforce la coercivité magnétique de l'échantillon.

Exemple 5

Billes d'oxyde de fer enrobées de cuivre

Dans un premier temps, on a préparé une poudre d'oxyde de fer par décomposition de l'acétate de fer $\text{Fe}(\text{ac})_2$ dans un
5 fluide supercritique, dans lequel le solvant était un mélange CO_2 /éthanol 80/20 en composition molaire.

Le mélange CO_2 /éthanol 80/20 contenant l'acétate de fer a été porté dans des conditions supercritiques ($T = 100^\circ\text{C}$; $P = 200$ bars) pour assurer une bonne solubilisation de
10 l'acétate de fer. Une élévation rapide de la température ($\Delta T = 70^\circ\text{C}$) a permis de décomposer thermiquement l'acétate et de former des billes d'oxyde de fer. Les billes étaient maintenues en mouvement dans le milieu supercritique par une convection naturelle résultant du maintien d'un gradient de
15 température dans la cellule. Ensuite, on a laissé le milieu réactionnel revenir à la température ambiante. Par une simple détente du solvant, on a récupéré la poudre d'oxyde de fer sèche non contaminée par le solvant.

Dans un deuxième temps, on a enrobé la poudre d'oxyde de fer ainsi obtenue à l'aide d'hexafluoroacétylacétonate de
20 cuivre selon le mode opératoire de l'exemple 4. Les conditions étaient les suivantes : $T = 130^\circ\text{C}$, $P = 180$ bars, $\Delta T = 70^\circ\text{C}$.

Une étude en microscopie électronique et aux rayons X a
25 permis de constater l'enrobage des particules d'oxyde de fer par du cuivre métallique.

Exemple 6

Formation in situ et enrobage de billes d'oxyde de fer par du cuivre

30 Dans un mélange CO_2 /éthanol 80/20, on a introduit l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre (précurseur du cuivre) et l'acétate de fer (précurseur des billes d'oxyde de fer). Le mélange a été porté dans les conditions supercritiques suivantes : $T = 130^\circ\text{C}$, $P = 200$ bars pour assurer une bonne
35 solubilisation des précurseurs. La température de décomposition du précurseur de l'oxyde de fer étant inférieure à celle du précurseur du cuivre, le précurseur de

l'oxyde de fer s'est décomposé en premier pour former de petits agrégats d'oxyde de fer. Ensuite, le précurseur du cuivre s'est décomposé et le cuivre formé s'est déposé sur les agrégats d'oxyde de fer formées in situ.

- 5 Une étude en microscopie électronique et aux rayons X a permis de constater l'enrobage des particules d'oxyde de fer par du cuivre métallique.

Exemple 7

Dépôt de nitrure de cuivre sur des billes de nickel

- 10 Le précurseur de cuivre $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ a été mélangé avec des billes de nickel ayant un diamètre entre 3 et 5 μm . Le mélange a été introduit dans une cellule haute-pression en acier inoxydable et de l'ammoniaque liquide a été ajouté. L'ensemble a ensuite été porté dans les conditions
- 15 supercritiques suivantes : $T=160^\circ\text{C}$, $P=20\text{ MPa}$, pour assurer une bonne solubilisation du précurseur. Une élévation rapide de la température ($\Delta T = 40^\circ\text{C}$) à pression constante a provoqué la réaction du précurseur avec l'ammoniaque pour former le nitrure de cuivre, et l'enrobage des billes. Les billes
- 20 étaient maintenues en mouvement dans le milieu supercritique par convection naturelle, comme indiqué dans l'exemple 1. On a ensuite laissé le milieu réactionnel revenir à température ambiante, sous pression de NH_3 , puis, par une simple détente, on a récupéré la poudre enrobée sèche non contaminée par le
- 25 solvant.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour déposer un film d'un matériau d'enrobage sur la surface de particules, ou dans les pores de particules poreuses, caractérisé en ce qu'il consiste à :

a) mettre en contact dans un fluide contenant un ou plusieurs solvants, d'une part les particules à enrober et d'autre part un précurseur complexe organo-métallique du matériau d'enrobage, éventuellement associé à un ou plusieurs précurseurs supplémentaires complexes organo-métalliques ou non, lesdites particules étant maintenues en dispersion dans le fluide soumis à des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques ;

b) provoquer au sein du fluide, la transformation du précurseur du matériau d'enrobage de sorte qu'il se dépose sur les particules ;

c) mettre le fluide dans des conditions de température et de pression telles que le fluide soit à l'état gazeux pour éliminer le solvant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la transformation du précurseur du matériau d'enrobage est effectuée par voie thermique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la transformation du précurseur du matériau d'enrobage est effectuée à l'aide d'un réactif chimique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les composés qui sont soit gazeux, soit liquides dans les conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire à 25°C et 0,1 MPa.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcanes ayant de 5 à 20 atomes de carbone, les alcènes ayant de 5 à 20 atomes de carbone, les alcynes ayant de 4 à 20 atomes de carbone, les alcools, les cétones, les éthers, les esters, les hydrocarbures chlorés, les hydrocarbures fluorés liquides et les solvants issus de coupes pétrolières, qui sont liquides dans

les conditions normales de température et de pression, et leurs mélanges.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le dioxyde de carbone, l'ammoniac, l'hélium, l'azote, le protoxyde d'azote, l'hexafluorure de soufre, les alcanes gazeux ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les alcènes gazeux ayant de 2 à 4 atomes de carbone, les diènes gazeux, les hydrocarbures fluorés, et leurs mélanges.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules à enrober sont introduites dans un fluide qui comprend au moins un précurseur du matériau d'enrobage solubilisé dans un solvant S_1 et qui est soumis à des conditions de pression et de température supercritiques ou légèrement sous-critiques.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules à enrober sont préparées in situ.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on prépare un fluide contenant au moins un précurseur des particules à enrober, on soumet ledit fluide à des conditions de température et de pression supercritiques ou légèrement sous-critiques, on forme les particules par modification du ou des précurseurs et on les maintient en dispersion, on met en contact les particules formées avec un fluide soumis à des conditions de pression et de température supercritiques et contenant au moins un précurseur du matériau d'enrobage.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide contient plusieurs précurseurs de matériaux d'enrobage, qui sont transformés successivement.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur du matériau d'enrobage est choisi parmi les acétylacétonates de métaux.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur du matériau d'enrobage est choisi parmi l'acétylacétonate de cuivre et l'hexafluoroacétylacétonate de cuivre.

13. Procédé selon la revendication 1 pour le dépôt d'un enrobage métallique, caractérisé en ce que le milieu réactionnel est parfaitement exempt d'oxygène.

14. Procédé selon la revendication 1 pour le dépôt d'un
5 enrobage d'oxyde de métal, caractérisé en ce que le milieu réactionnel contient un oxydant.

15. Procédé selon la revendication 1, pour le dépôt d'un enrobage de nitrure, caractérisé en ce que le milieu réactionnel contient de l'ammoniaque.

10 16. Particules enrobées, obtenues par un procédé selon l'une des revendications 1 à 15.

17. Particules dont le cœur est constitué par du nickel, de la silice, un alliage SmCo_5 ou de l'oxyde de fer et a un diamètre entre 1 nm et 100 μm , caractérisées en ce
15 qu'elles sont enrobées par du cuivre, de l'oxyde de cuivre ou du nitrure de cuivre.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2791580
N° d'enregistrement
national

FA 573374
FR 9904175

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	WO 99 19085 A (SUNOL AYDIN K ; UNIV SOUTH FLORIDA (US)) 22 avril 1999 (1999-04-22) * page 3, ligne 10 - ligne 15 * * page 5 * * page 6, ligne 5 - page 7, ligne 20 * * page 8, ligne 19 - page 9, ligne 21 *	1-10, 13, 16
D,A	US 5 789 027 A (MCCARTHY THOMAS J ET AL) 4 août 1998 (1998-08-04) * le document en entier *	1,4-6
A	EP 0 453 107 A (UNIV COLORADO FOUNDATION) 23 octobre 1991 (1991-10-23) * page 2, ligne 29 - page 3, ligne 3 * * tableau 1 * * page 4, ligne 36 - page 7, ligne 26 *	1-6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL 7)
		B01J B05D C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 janvier 2000		Cubas Alcaraz, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou antère-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1603 01.02 (P04C13)